

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-158282

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 04-152219

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.06.1992

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI
KAMITAKI TAKAAKI

(30)Priority

Priority 03139095 Priority 11.06.1991 Priority JP

(54) COLOR TONER AND COLOR PICTURE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve fixability and color mixability by using a cross-linked polyester resin having a narrow mol.wt. distribution as the binder resin.

CONSTITUTION: A polyester resin formed from a monomer composition contg. 25-30mol%, based on the total monomer, of a bivalent aromatic acid component (a) selected from isophthalic acid, terephthalic acid, etc., 2-4mol% of a trivalent aromatic acid component (b) selected from trimellitic acid, etc., 12-18mol% of a bivalent acid component (c) selected from dodecenyl-succinic acid, octylsuccinic acid, etc., and 45-60mol% of propoxy and/or ethoxy etherificated diphenyl components (d) is incorporated into the binder as the essential components. In this case, the hydroxyl value of the polyester resin is controlled to 10-20, the weight average mol.wt. to 13,000 to 20,000, the number average mol.wt. to 5,000 to 8,000 and the weight average mol.wt. (Mw)-to-number average mol.wt. ratio 2 to 3.5. Accordingly, the fixability and offset resistance are enhanced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2675948

[Date of registration] 18.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-158282

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

9/09

G 0 3 G 9/ 08

3 3 1

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平4-152219

(22)出願日 平成4年(1992)6月11日

(31)優先権主張番号 特願平3-139095

(32)優先日 平3(1991)6月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 小林 廣行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 上滝 隆晃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

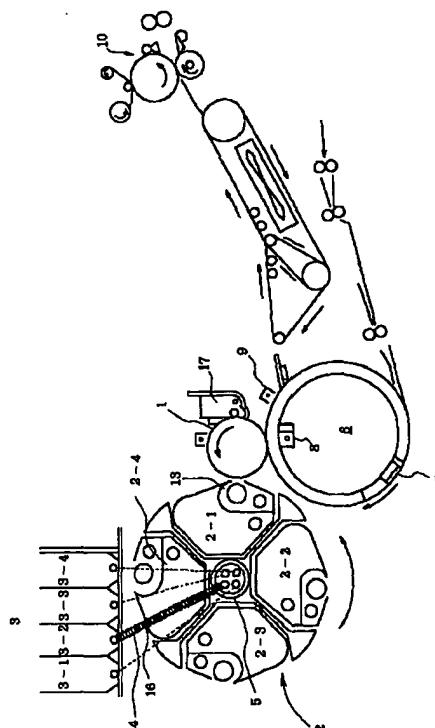
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 カラートナー及びカラー画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、熱定着時における定着性及び混色性に優れ、耐オフセット性も優れているカラートナー及び該カラートナーを使用するカラー画像形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、カラートナーの結着樹脂として、架橋されているが分子量分布の狭い特定なポリエステル樹脂を使用することに主要な構成上の特徴を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するカラートナーにおいて、

該結着樹脂が、下記成分 (a)、(b)、(c) 及び (d)、

(i) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の25～35mol%、

(ii) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の2～4mol%、

(iii) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の12～18mol%、

(iv) プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の45～60mol%、

を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10～20であり、重量平均分子量が13000～20000であり、数平均分子量が5000～8000であり、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) の比が2～3.5であることを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 シアントナー画像、マゼンタトナー画像及びイエロートナー画像のうち少なくとも二種以上を有するカラートナー画像を転写材に熱圧定着して多色カラー画像又はフルカラー画像を形成するカラー画像形成方法において、

該シアントナー画像をシアントナーで形成し、該シアントナーが結着樹脂及びシアン色の着色剤を少なくとも含有し、結着樹脂が、下記成分 (a)、(b)、(c) 及び (d)、

(i) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の25～35mol%、

(ii) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の2～4mol%、

(iii) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の12～18mol%、

(iv) プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の45～60mol%、

を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10～20であり、重量平均分子量が13000～20000であり、数平均分子量が5000～8000であり、重量平均分子量 (Mw) / 数平均

分子量 (Mn) の比が2～3.5であり、

該マゼンタトナー画像をマゼンタトナーで形成し、該マゼンタトナーが結着樹脂及びマゼンタ色の着色剤を少なくとも含有し、

該結着樹脂が、下記成分 (a)、(b)、(c) 及び (d)、

(i) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の25～35mol%、

(ii) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の2～4mol%、

(iii) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の12～18mol%、

(iv) プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の45～60mol%、

を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10～20であり、重量平均分子量が13000～20000であり、数平均分子量が5000～8000であり、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) の比が2～3.5であり、

該イエロートナー画像をイエロートナーで形成し、該イエロートナーは、結着樹脂及びイエロー色の着色剤を少なくとも含有し、

該結着樹脂が、下記成分 (a)、(b)、(c) 及び (d)、

(i) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の25～35mol%、

(ii) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の2～4mol%、

(iii) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分 (c) を全モノマー量の12～18mol%、

(iv) プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分 (d) を全モノマー量の45～60mol%、

を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10～20であり、重量平均分子量が13000～20000であり、数平均分子量が5000～8000であり、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) の比が2～3.5である、

ことを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラートナーに関し、特に、カラー画像の色再現性が高く、かつ定着ローラーへ付着しにくい耐オフセット性に優れているカラートナー及びカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、白・黒複写機からフルカラー複写機への展開が急速になされつつあり、2色カラー複写機やデジタル化したフルカラー複写機の発売も市場では行われはじめている。

【0003】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて色の再現を行うものである。

【0004】一般的方法是、原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは普通紙又はOHPフィルムの如き支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回繰り返し、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わされ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0005】この様な、複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とする多色カラー又はフルカラー画像形成方法では、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。

【0006】定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。

【0007】使用されるカラートナーはある色調のトナー層の下層にある、異なる色調のトナー層の色調を防がない透明性を有する、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0008】これらの要求を満足しうるカラートナーとして、本出願人等は特開昭50-82442号公報、特開昭51-144625号公報、特開昭59-57256号公報で新規なカラー用結着樹脂と着色剤の組み合わせを提案した。

【0009】これらに記載のカラートナーは、かなりのシャープメルト性（数度又は十数度の温度上昇で急激に溶解粘度が低下する）を有しており、シリコンオイル塗布が可能なシリコンゴムローラーとの組み合わせにおいて、定着時完全溶解に近い状態までトナーが溶解し、そして定着時の圧力でトナー形状が変化し、好ましい光沢性及び色再現性が得られる。

【0010】これらの効果は、トナーの定着特性として、結着樹脂の粘弾性特性における弾性項よりも粘性項を重視していることを意味している。

【0011】加熱時のトナーの粘度を低くすることにより、トナーは低粘性体として挙動し、熱定着性が増し、

良好な光沢性も得られることになる。

【0012】しかし、このような粘性項重視の結着樹脂設計は、必然的に熱溶解時のポリマーの分子間凝集を低下せしめることになり定着装置通過時、熱ローラーへのトナーの付着性も増すことになる。これらは高温オフセット現象を誘発するものである。

【0013】シリコンゴムローラーを定着ローラーとして用いる場合、離型用オイル塗布の如何によらず繰り返し使用する場合のシリコンゴムローラー表面の離型性の低下ゆえに、高温オフセットが発生しやすくなる。シリコンゴムローラーにおいて、使用開始初期は、ローラー表面の平滑性及び清浄性のゆえ、ある程度の離型性は維持される。しかし、カラー画像のように画像面積が大きく、トナー支持体（例えば、普通紙等）上のトナー保持量も、白・黒複写画像に比べて格段に多いカラー複写を、複写し続けると、徐々にローラーの離型性は低下する。この離型性の悪化のスピードは、白・黒複写の数倍に達する。

【0014】低粘度のトナーは前述のように弾性をほとんど有していないため、トナーは耐オフセット性をほとんど有していない。これらにより、複写数千～数万枚後に熱定着ローラー表面にトナーの被覆や粒状の付着物が形成され、熱定着ローラー通過時、画像面のトナー上層部がはぎ取られたり、高温オフセットが発生する。

【0015】上記の問題点を解決或は軽減すべく種々の方策がトナーが試みられているが、さらなる改良が要望されている。例えば特開昭55-60960号公報、特開昭57-208559号公報、特開昭58-11953号公報、特開昭58-14144号公報、特開昭60-123852号公報等に記載の如く、剥離性を増すために、トナー中に離型性成分である低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、ワックス、高級脂肪酸等のオフセット防止剤を添加する方法も行われている。これらの方法は、オフセット防止には効果がある反面、オフセットに充分効果を発揮する程度に多量に含有する場合は、メインの結着樹脂とオフセット防止剤との相溶性の悪さがめだつようになり、その結果カラートナーのOHP画像の透明性を損なうこと、トナーの帯電特性が不安定になること、多数枚耐久性が低下する等の悪影響も認められ、これらの方法は、カラートナーにおいて充分なものとはいえない。

【0016】特開昭47-12334号公報、特開昭57-37353号公報、特開昭57-208559号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、ジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体混合物より得られる非線状共重合体よりなるポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されている。斯かる技術は、エーテル化ビスフェノール単量体とジカルボン酸単量体とよりなるポリエステルを、多量の

3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体により架橋することによって得られるポリエステルをバインダーとして含有させることによりトナーにオフセット防止性能を有せしめたものである。しかしながら斯かるトナーにおいては、その軟化点が若干高く、従って良好な低温定着が困難であるし、フルカラー複写に用いた場合は耐高温オフセット性に対しては、実用化しうるレベルではあるが、該トナーは上述の如く定着性、シャープメルト性に難があるため、該ポリエステルを用いたカラートナーの重ね合わせによる混色性や色再現性に問題点がある。特開昭57-109825号公報や、特開昭62-78568号公報、特開昭62-7859号公報、特開昭59-7960号公報、特開昭59-29256号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、長鎖脂肪族炭化水素基を導入したジカルボン酸単量体やその他のジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体とより得られる非線状ポリエステルであって、その側鎖に炭素数3～22の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されている。これらのポリエステル樹脂は高速複写用トナー用を主目的としており、樹脂の粘弾性特性としては、前述した低粘性重視ポリエステルとはまったく逆に、弾性特性を強化し、熱定着ローラーへの高温オフセットを著しく低下せしめたものである。そして、定着時、熱定着ローラーと加圧ローラーとの加圧及び加熱をできる限り高め、トナーを半溶融の状態で転写紙の繊維の間へ押し込み、加圧加熱定着を行い、該目的を達成しようとするものである。

【0017】それゆえ、これらのポリエステルを使用したトナーでは、カラー複写に必要なトナー層が熔融し連続皮膜を形成し、平滑面を得るということはほとんど出来ず、定着したトナーは、転写紙上で粒子状態で存在する。その結果、トナーがカラートナーの場合、得られるカラー画像はくすんだものとなり彩度にとぼしく、OHP画像はトナー粒子表面で光が散乱及び拡散してしまい、ほとんど光を透過せず、カラーOHP画像としては好ましくない。

【0018】特開平2-73366号公報、特開平1-224776号公報において、耐高温オフセット性にすぐれ、かつ、カラー複写に適用可能な新規なポリエステル樹脂が提案されている。該樹脂は、従来のカラートナー用樹脂よりは耐オフセット性に優れているが、熱定着ローラーへのオフセット防止効果を発揮するのはせいぜい繰り返し複写2～5万枚程度である。一方、白黒トナーのオフセット防止効果は10万枚以上は充分にあり、現状では数十万枚の耐刷性、耐オフセット性を有することから考えると、カラートナーの性能はさらに改善されることが好ましい。前記公報に記載の該ポリエステル

は、低温低湿環境と高温高湿環境の間でトナーの帯電量の差が大きく、繰り返し複写後のカラー画像において低湿側で濃度が若干低くなる傾向があり、高湿側では、トナー飛散やカブリが生ずることもあり、その改良が望まれている。

【0019】特開昭62-195676号公報、特開昭62-195678号公報、特開昭62-195680号公報においては、水酸基価と酸価の比を規定したポリエステル樹脂が提案されている。これらのポリエステル樹脂も、高速定着用を意図したものであり、本発明者等の検討によると該ポリエステル樹脂を用いたカラートナーは十分な混色性を得る所までは到っていない。

【0020】特にカラー複写特有の問題として、最低3色のカラートナーのカラーバランスが調和して取れていなければならない、一色だけの定着特性や色再現性を論じても意味がない。

【0021】原理的には色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色が有れば、原色混合法によってほとんどすべての色を再現することが可能のはずであり、それゆえ現在市場のフルカラー複写機は3原色のカラートナーを重ね合わせて用いる構成になっている。これにより理想的にはあらゆる色調をあらゆる濃度範囲で実現できるはずであるが現実的には、トナーの分光反射特性、トナーの重ね合わせ定着時の混合性、彩度の低下等いまだに改良すべき点を有している。

【0022】3色の重ね合わせで黒色を得る場合は、単色カラーよりもさらに3倍のトナー層が転写紙上に形成されることになり、耐オフセット性に対しさらに困難性が増す。そのため、加熱加圧定着時における定着性、混色性及び耐オフセット性のバランスのとれているカラートナーが待望されている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の問題点を解消したカラートナー及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0024】本発明の目的は、良好な定着性及び混色性を有するカラートナー及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0025】本発明の目的は、充分な摩擦帯電性を有するカラートナーを提供することにある。

【0026】本発明の目的は、光沢性の高い定着トナー画像を形成し得るカラートナー及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0027】本発明の目的は、多数枚画出ししてもキャリア粒子や現像スリーブ表面を汚染しないカラートナーを提供することにある。

【0028】本発明の目的は、多数枚耐久性に優れているカラートナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0029】本発明の目的は、高温オフセットが防止又

は抑制されており、定着可能温度領域の広いカラートナー及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0030】本発明の目的は、繰り返し使用された熱ローラーに対しても、耐オフセット性に優れているカラートナー及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するカラートナーにおいて、該結着樹脂が、下記成分(a)、(b)、(c)及び(d)、(i)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(ii)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)を全モノマー量の2~4mol%、(iii)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分(c)を全モノマー量の12~18mol%、(iv)プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20であり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5000~8000であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であることを特徴とするカラートナーに関する。

【0032】さらに本発明は、シアントナー画像、マゼンタトナー画像及びイエロートナー画像のうち少なくとも二種以上を有するカラートナー画像を転写材に熱圧定着して多色カラー画像又はフルカラー画像を形成するカラー画像形成方法において、該シアントナー画像をシアントナーで形成し、該シアントナーが結着樹脂及びシアン色の着色剤を少なくとも含有し、結着樹脂が、下記成分(a)、(b)、(c)及び(d)、(i)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(ii)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)を全モノマー量の2~4mol%、(iii)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分

(c)を全モノマー量の12~18mol%、(iv)プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20であり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5000~8000であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であり、該マゼンタトナー画像をマゼンタトナーで形成し、該マゼンタトナ

ーが結着樹脂及びマゼンタ色の着色剤を少なくとも含有し、該結着樹脂が、下記成分(a)、(b)、(c)及び(d)、(i)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(ii)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分

(b)を全モノマー量の2~4mol%、(iii)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分(c)を全モノマー量の12~18mol%、(iv)プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20であり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5000~8000であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であり、該イエロートナー画像をイエロートナーで形成し、該イエロートナーは、結着樹脂及びイエロー色の着色剤を少なくとも含有し、該結着樹脂が、下記成分(a)、(b)、(c)及び(d)、(i)イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全モノマー量の25~35mol%、(ii)トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)を全モノマー量の2~4mol%、(iii)ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分

(c)を全モノマー量の12~18mol%、(iv)プロポキシ化又は／及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(d)を全モノマー量の45~60mol%、を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂を主成分として含有し、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20であり、重量平均分子量が13000~20000であり、数平均分子量が5000~8000であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が2~3.5であることを特徴とするカラー画像形成方法に関する。

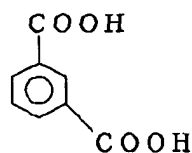
【0033】本発明のカラートナーにおいて、本発明のポリエステル樹脂は、線状ポリエステル樹脂と非線状の架橋ポリエステル樹脂の両者の良い特質を合わせもっている。これにより、カラートナーとして良好な混色性、及び色再現性が得られ、かつ、熱定着ローラーへの良好な耐オフセットが得られるものである。

【0034】本発明で使用されるポリエステル樹脂を生成するためのモノマーの具体例のいくつかを以下に例示する。

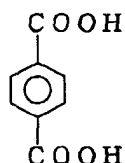
【0035】

【外1】

(i) 二価の芳香族系酸成分 (a)

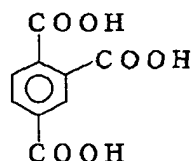


イソフタル酸
(または、その誘導体)



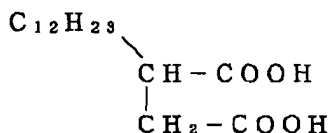
テレフタル酸
(または、その誘導体)

(ii) 三価の芳香族系酸成分 (b)

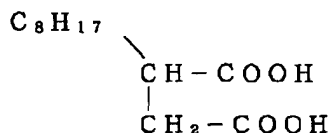


トリメリット酸
(または、その誘導体)

(iii) 二価の脂肪族系酸成分 (c)

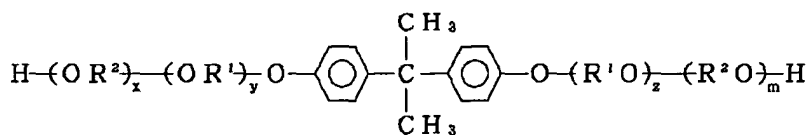


ドデセニルコハク酸
(または、その誘導体)



オクチルコハク酸
(または、その誘導体)

(iv) エーテル化ジフェノール成分 (d)



〔式中、 R^1 及び R^2 は、エチレン基又はプロピレン基を示し、同一でも異なっても良く、 x 、 y 、 z 及び m は整数を示す。但し、 $x+y+z+m$ は 2 以上である。〕

【0036】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、合成に使用するモノマーが最終的に下記割合になるよう調製される。

【0037】成分 (a) 全モノマーの量 25～35 mol % (好ましくは、27～33 mol %)

成分 (b) 全モノマーの量 2～4 mol % (好ましくは、2.5～3.5 mol %)

成分 (c) 全モノマーの量 12～18 mol % (好まし

くは、14～18 mol %)

成分 (d) 全モノマーの量 45～60 mol % (好ましくは、47～58 mol %)

【0038】ポリエステル樹脂を生成するには、成分 (a)、(b)、(c) 及び (d) を所定量含有するモノマー混合物から一段階で合成する方法もあるが、好ましくは、後述の製造例に記載してある如く、成分 (a)、(c) 及び (d) から非架橋のポリエステル鎖の部分を調製した後に成分 (b) を加えて、架橋構造を形成する方が好ましい。

【0039】本発明において好ましい特性が得られる理由として以下の理由が考えられる。

【0040】(i) 架橋モノマー成分であるトリメリット酸を、2価の酸成分1分子と2価のアルコール成分の1分子との縮合単位が20～30単位、繰り返した線状縮合鎖中に、規則的にせいぜい1分子導入した架橋頻度の少ない架橋構造を形成する。そして、少ない架橋ではあるが、ポリエステル中に3次元構造を形成する。これにより、単なる線状ポリエステルの混合物よりは、はるかに耐オフセット性が向上する。本発明で使用されるポリエステル樹脂の架橋レベルは、ポリエステル樹脂の熱による可動性を妨げない範囲内である。

【0041】(ii) トナーに使用するポリエステル樹脂に柔軟性を付与するためのソフトセグメントとしてドデセニル基又はオクチル基の如き長鎖の置換基を有する2価の酸成分のその組成及び使用量を厳密に限定することにより、混色性、色再現性の良いトナーが得られかつ、耐オフセット性を低下させない。弱い架橋ポリエステル分子(縮合体)中で、架橋剤としての3価の酸成分の量とソフトセグメントを有する2価の酸成分の量はバランスを保つように特定範囲に決定されている。ソフトセグメントを有する2価の酸が多過ぎると過剰なシャープメルト性を示し、一方、少な過ぎるとカラー画像の光沢性や彩度の低下が見られる。

【0042】さらに、本発明においては、3価のカルボン酸を必須成分として使用しながら、ポリエステル樹脂の分子量分布を通常の架橋結着樹脂又は非架橋ポリエステル樹脂より狭く($M_w/M_n=2\sim3.5$ 、好ましくは $2.0\sim3.0$)することにより上記効果を達成している。

【0043】(iii) その他の2価の酸成分としてイソフタル酸もしくはテレフタル酸を芳香族系酸として使用し、ポリエステル樹脂の粘性を低下させずにある程度の弾性を有する組成を選択している。これに対し、脂肪族系の酸成分を使用した場合、ポリエステルの分子鎖がリニアで、かつ長鎖となるため、熱により分子鎖が可動しやすくなり、ポリマーとしては粘性的挙動を過度に示すこととなり、熱定着ローラーへのオフセットが発生しやすくなる。

【0044】(iv) 本発明で使用するポリエステル樹脂の分子量分布を出来る限り、シャープで狭い分布となるように特に調整している。ポリエステル樹脂中の縮合体の分子鎖を狭い範囲で均一化せしめることは、カラートナーにおける混色性と耐オフセット性を両立せしめる上で重要なことである。すなわち、分子量の小さい分子鎖の短い縮合体は加熱によってたやすく、分子主鎖が動き、逆に高分子量の分子鎖の長い縮合体は、それと同程度の加熱の際の熱エネルギーではほとんど動かない。そのアンバランスが存在するポリエステル樹脂を使用したカラートナーでは、低い温度の熱定着ローラーを通過する場合、低分子量の縮合体はすみやかに熔融し、定着及び混色するような挙動を示すが、一方、高分子量の縮合

体はほとんど溶けないという現象がともに発生し、不均一な定着状態が発現する。

【0045】一方、高分子量の縮合体が熔融するほどの高温度を熱定着ローラーに加えると、低分子量の縮合体はまったく弾性を有しない粘性体として挙動し、高温オフセットの素因をつくることになる。

【0046】それゆえ、カラートナーにあたっては、比較的シャープメルト性を有しつつ、かつ、トナーを構成するポリエステル樹脂の分子間凝集を高めるために、重量平均分子量と数平均分子量の比をできるだけ小さくすることが好ましい。これは、白黒トナーで論ずる定着性及び耐オフセット性からは導き出せない重要な特質である。

【0047】(v) ポリエステル樹脂の製造条件は、ポリエステル樹脂の分子量分布の制御にとって重要である。さらに、水酸基価の値をある範囲に収めるためにも製造条件は重要である。水酸基価は樹脂の水和性の目安となり、カラートナーの摩擦帯電性を左右する重要な因子であり、水酸基価の値が大き過ぎても小さ過ぎても好ましいトナーの帯電特性を得ることは難しい。

【0048】水酸基価の値は、ポリエステル樹脂を構成するモノマー組成及び製造条件で決定される。

【0049】カラートナーに混色性と、色再現性と耐オフセット性を満たす定着特性と、帯電特性とをともに良好に満足するためには、上記条件(i)乃至(v)を満足することが重要である。

【0050】本発明に使用されるポリエステル樹脂は、水酸基価 $10\sim20$ (mg KOH/g) $M_w 13000\sim20000$, $M_n 5000\sim8000$, 及び $M_w/M_n 2\sim3.5$ を有しているが、より好ましくは、ガラス転移点(T_g) $55\sim66^\circ\text{C}$, 水酸基価 $12\sim18$ (mg KOH/g), $M_w 14000\sim19000$, $M_n 5300\sim7500$ 及び $M_w/M_n 2.0\sim3.0$ を有するポリエステル樹脂が良い。

【0051】上記モノマー成分、組成比及び諸物性を満足するポリエステル樹脂を使用したカラートナーは、本発明の目的を良好に達成することができる。

【0052】本発明において好ましいエーテル化ジフェノールはエーテル化ビスフェノールである。好ましいエーテル化ビスフェノールは、エトキシ化又はプロポキシ化又はエトキシ化及びプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール1モルあたり、2ないし3モルのオキシエチレン又はオキシプロピレンを有したものである。

【0053】例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0054】本発明のカラートナーに使用される着色剤としては、下記の有機顔料又は有機染料が挙げられる。

【0055】好ましくは顔料としてはジスアゾイエロー

10

20

30

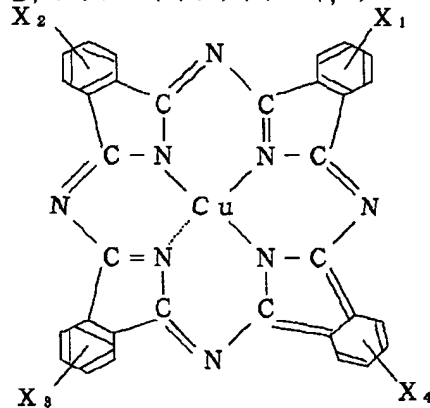
40

50

系顔料、不溶性アゾ系顔料、銅フタロイアニン系顔料、染料としては塩基性染料又は油溶性染料が適している。

【0056】染料としては、例えばC. I. ダイレクトレッド1；C. I. ダイレクトレッド4；C. I. アシッドレッド1；C. I. ベーシックレッド1；C. I. モーダントレッド30；C. I. ダイレクトブルー1；C. I. ダイレクトブルー2；C. I. アシッドブルー9；C. I. アシッドブルー15；C. I. ベーシックブルー3；C. I. ベーシックブルー5；C. I. モーダントブルー7等が挙げられる。

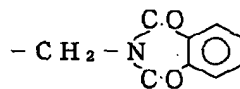
【0057】顔料としては、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラゾンオレンジG、ベンジシンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン38、ファストバイオレッドB、メチルバイオレッドレーキ、フ



[式中、X₁、X₂、X₃及びX₄は、

【0060】

【外3】



又はHを示す。但し、X₁～X₄のすべてがHの場合を除く。]

【0061】染料としては、C. I. ソルベントレッド49；C. I. ソルベントレッド52；C. I. ソルベントレッド109；C. I. ベイシックレッド12；C. I. ベイシックレッド1；C. I. ベイシックレッド3bが挙げられる。

【0062】その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下が好ましく、より好ましくは0.5～7重量部が好ましい。

【0063】12重量部を越えると、イエローと他の色との混合で生成されるグリーン色、レッド色の再現性劣る。さらに人間の肌色の再現性にも劣るようになる。

【0064】その他マゼンタトナー、シアントナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以

タロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等が挙げられる。

【0058】特に好ましくはC. I. ピグメントイエロー17；C. I. ピグメントイエロー15；C. I. ピグメントイエロー13；C. I. ピグメントイエロー14；C. I. ピグメントイエロー12；C. I. ピグメントレッド5；C. I. ピグメントレッド3；C. I. ピグメントレッド2；C. I. ピグメントレッド6；C. I. ピグメントレッド7；C. I. ピグメントブルー15；C. I. ピグメントブルー16又は下記で示される構造式(I)を有する、フタロシアニン骨格に置換基を2～3個置換した銅フタロシアニン系顔料が挙げられる。

【0059】

【外2】

(I)

下、より好ましくは0.1～9重量部が好ましい。

【0065】耐光性の悪いC. I. Disperse Y164；C. I. Solvent Y77及びC. I. Solvent Y93の如き着色剤はカラートナーの着色剤としては、推奨できないものである。

【0066】本発明のカラートナーには、負荷電特性を安定化するために、電荷制御剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響をあたえない無色または淡色の負荷電制御剤が好ましい。好ましい、荷電制御剤としては、サリチル酸金属錯体、アルキルサリチル酸金属錯体、ジアルキルサリチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体が挙げられる。錯体を構成する金属イオンとしてはクロムイオン又は亜鉛化合物が挙げられる。

【0067】本発明のトナーと組み合わせて使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、同、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物及び磁性フェライト等が使用できる。キャリアの製造方法として特別な制約はない。

【0068】上記キャリア粒子の表面を樹脂等で浸漬して被覆した被覆キャリアは、特に好ましい。被覆する方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸

濁せしめて被覆液を調製し、該被覆液をキャリア粒子表面に塗布しキャリア粒子表面に付着せしめる方法、単にキャリア粒子と被覆粉体を乾式混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0069】キャリア粒子表面への固着物質としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、ジアルキルサルチル酸の金属錯体又は金属塩等が挙げられる。これらは、単独或は複数で用いられる。

【0070】上記の材料の使用量は、適宜決定すれば良いが、一般的には総量でキャリアに対し0.1～30重量%（好ましくは0.5～20重量%）が好ましい。

【0071】キャリアの平均粒径は20～100 μ 、好ましくは25～70 μ 、より好ましくは25～65 μ を有することが好ましい。

【0072】特に好ましいキャリアとしては、Cu-Zn-Fe〔組成重量比（5～20）：（5～20）：（30～80）〕の3元系のフェライト粒子であり、その表面をフッ素系樹脂又はスチレン系樹脂又はそれらの混合樹脂で被覆したものが挙げられる。例えば混合樹脂としてポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；等を90：10乃至20：80、好ましくは70：30～30：70の重量比率の混合物が挙げられる。コーティング剤を0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%コーティングし、250メッシュをパスし350メッシュにオンするキャリア粒子が70重量%以上ある上記平均粒径を有するコート磁性フェライトキャリアが好ましいキャリアとして挙げられる。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体（10：90～90：10）が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体（20：80～80：20）、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシン-メタクリル酸メチル共重合体（20～60：530：10～50）が例示される。

【0073】粒度分布のシャープな上記コート磁性フェライトキャリアは、本発明のトナーに対し、好ましい摩擦帯電を付与し、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0074】本発明のカラートナーとキャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低

くなり、15重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短縮しがちである。

【0075】本発明のトナーに用いられる流動性向上剤としては、トナー粒子と混合することにより、流動性が添加前後を比較すると増加しうるものであれば、使用可能である。例えば、疎水性コロイダルシリカ微粉体、コロイダルシリカ微粉体、疎水性酸化チタン微粉体、酸化チタン微粉体、疎水性アルミナ微粉体、アルミナ微粉体、それらの混合粉体等が挙げられる。本発明のカラートナーが疎水性コロイダルシリカ微粉体又は疎水性酸化チタン微粉体の如き流動性向上剤と混合されて使用する場合は、カラートナーの摩擦帯電特性、多数枚耐久性がさらに向上する。

【0076】本発明に係る各物性値の測定方法を以下に述べる。

【0077】（1）ガラス転移温度 T_g の測定

本発明に於ては、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い測定する。

【0078】測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0079】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用いる。先ず前履歴を消去する目的で、次の作業を行う。N₂ 雰囲気下で室温から温度200℃まで10℃/minで昇温させ、温度200℃で10分間保つ。その後急冷し、温度10℃まで温度を下げ、温度10℃で10分間保つ。その後、昇温速度10℃/minで、温度200℃まで昇温する。この昇温過程で、温度約40～約100℃の範囲にメインピークを有する吸熱ピークが得られる。

【0080】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明に於るガラス転移温度 T_g とする（図2参照）。

【0081】（2）重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）の測定：本発明に於ては、HLC-802A型（東洋ソーダ社製）を用いて M_w 及び M_n を測定する。カラムは東洋ソーダ工業社製TSK gel GMH6 \times 2を使用し、溶媒はTHFを用いる。検出器は、RI（屈折率）を使用し、試料は、濃度0.5%で、注入量200 μ lで注入する。

【0082】試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成した検量線の数値とカウント数との関係から算出する。

【0083】検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或は東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用

いるのが適当である。

【0084】(3)水酸基価の測定：JIS K007に示される方法に準じて、下記方法により測定する。

【0085】200mlの三角フラスコに試料6gを1mg単位で精秤し、無水酢酸／ピリジン＝1／4の混合溶液を5mlホールピペットで加え、さらにピリジン25mlをメスシリンダーで加える。三角フラスコ口に冷却器を取り付け、100℃のオイルバス中で90分反応させる。

【0086】蒸留水3mlを冷却器上部から加えてよく振とうし10分間放置する。冷却器をつけたまま三角フラスコをオイルバスから引き上げて放冷し、温度約30

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = \frac{(B - A) \times f \times 28.05}{S} + C$$

A：本試験に要したN／2 KOH－THF溶液のml数

B：空試験に要したN／2 KOH－THF溶液のml数

f：N／2 KOH－THF溶液の力価

S：試料採取量 (g)

C：酸価又はアルカリ価。但し酸価はプラスし、アルカリ価はマイナスする。

【0089】2回の測定値の平均値を採用する。

【0090】(4)グロス(光沢度)測定法：VG-10型光沢度計(日本電色製)を用い、色度測定に用いた各ベタ画像を試料として、測定を行う。

【0091】測定としては、先ず定電圧装置により6Vにセットする。

【0092】次いで投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせる。

【0093】0点調整及び標準板を用い標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、更に白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読み取る。

【0094】この時S、S／10切替SWはSに合わせ、角度、感度切替SWは45－60に合わせる。

【0095】画像濃度1.5±0.1の試料を使用する。

【0096】本発明のポリエステル樹脂を得るための製造方法としては、例えば以下の如き方法が挙げられる。

【0097】先ず線状の縮合体を形成せしめ、その過程で目標の酸価、水酸基価の1.5～3倍となるように分子量を調製し、かつ分子量が均一となるように従来よりもゆっくり、かつ徐々に縮合反応が進むように、例えば従来よりも低温かつ長時間反応せしめる、又は、エステル化剤を減少せしめる、又は、反応性の低いエステル化剤を用いる、又はこれらの方法を組み合わせる、等により、反応を制御する。その後、その条件下で架橋酸成分、及び必要に応じてエステル化剤を更に加え、反応せしめ3次元縮合体を形成せしめる。更に昇温し、分子量分布が均一になるようにゆっくり、長時間反応せし

℃になった時点で冷却器上部口から少量のアセトン(10ml程度)で冷却器及びフラスコ口を洗浄する。THF50mlをメスシリンダーで加えフェノールフタレインのアルコール溶液を指示薬として0.5N KOH－THF溶液で50ml(目量0.1ml)のビュレットを用いて中和滴定する。中和終点直前に中性アルコール25ml(メタノール／アセトン＝1／1容量比)を加え溶液が微紅色を呈するまで滴定を行う。同時に空試験も行う。

【0087】次いで、下式に従って水酸基価を求める。

【0088】

【外4】

$$(B - A) \times f \times 28.05 / S + C$$

め、架橋反応を進め、水酸基価が目標値まで低下した時反応を終了し、本発明のポリエステル樹脂を得る。

【0098】図1を参照して本発明のカラートナーが使用されるカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子複写機の一具体例を説明する。

【0099】感光ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は矢印の方向へ回転する回転現像ユニット2に取り付けられた現像器2-1中の第1のカラートナー及びキャリアを有する現像剤により可視化される。感光ドラム上のカラートナー画像は、グリッパ7によって転写ドラム6上に保持されている転写材に、転写帯電器8により転写される。

【0100】次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器2-2が感光ドラム1に対向する。そして現像器2-2中の第2のカラートナー及びキャリアを有する現像剤により現像され、このカラートナー画像も前記と同一の転写材上に重ねて転写される。

【0101】更に3色目、4色目も同様に行われる。このように転写ドラム6は転写材を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数のトナー像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目<二色目<三色目<四色目の順に高めることが感光ドラム上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。多重転写された転写材は、分離帯電器9により転写ドラム6より分離され、シリコンオイルを含浸しているウェッブを有する加熱加圧ローラ定着器10で定着され、定着時に減色混合されることにより、フルカラー複写画像となる。

【0102】現像器2-1～2-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパー3より、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブル4を経由して、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒5に搬送され、各現像器に送られる。

【0103】

【実施例】以下製造例及び実施例をもって本発明を詳細に説明する。

【0104】ポリエステル樹脂の製造例-1 (本発明)
 テレフタル酸2mol、ドデセニル無水コハク酸1.09mol、ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.4mol、ジブチル錫オキシド0.01gをガラス製2lの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、170℃で5時間反応せしめ、次いで190℃に昇温し、4時間反応せしめた。この時点で生成した樹脂の水酸基価は59.8であった。

【0105】その後、トリメリット酸無水物0.2mol、及びジブチル錫オキシド0.08gを加え、190℃で更に3時間反応せしめ、更に200℃に昇温し、5時間反応せしめ反応を終了し、本発明の架橋されたポリエステル樹脂(1)を得た。

【0106】ポリエステル樹脂(1)の水酸基価は16.8であり、ガラス転移温度64℃、重量平均分子量(Mw)は16000であり、数平均分子量(Mn)は5900であり、その比(Mw/Mn)は約2.7であった。

【0107】ポリエステル樹脂の製造例-2 (本発明)
 イソフタル酸1.8mol、オクチルコハク酸1.16mol、ポリオキシエチレン(2.0)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.34molを製造例-1と同様にして窒素雰囲気中で反応せしめた。次いで、トリメリット酸無水物0.13mol、ジブチル錫オキシド0.09gを加え、180℃で反応を5時間行い、本発明の架橋されたポリエステル樹脂(2)を得た。

【0108】ポリエステル樹脂(2)の水酸基価14.7、ガラス転移温度62℃、重量平均分子量(Mw)17000、数平均分子量(Mn)6300であり、Mw/Mnは約2.7であった。

【0109】ポリエステル樹脂の製造例-3 (比較例)
 ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5mol、テレフタル酸2mol、トリメリット酸無水物3mol、及びジブチル錫オキシド0.05gを製造例-1と同様の装置を用いて窒素雰囲気中で、220℃で反応せしめ、架橋ポリエステル樹脂(3)を得た。得られた架橋ポリエステル樹脂(3)のMw/Mnは明らかに3.5を越えていた。

【0110】ポリエステル樹脂の製造例-4 (比較例)
 ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2.0mol、ポリオキシプロピレン(2.0)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2.1mol、テレフタル酸2mol、ドデセニルコハク酸1.6mol、トリメリット酸0.46molを製造例-1と同様の装置を用い、2

50℃で8時間反応せしめ、架橋ポリエステル樹脂(4)を得た。

【0111】架橋ポリエステル樹脂(4)の水酸基価は20.4、重量平均分子量(Mw)110000、数平均分子量(Mn)5540であり、その比(Mw/Mn)は16.2であった。ガラス転移温度は61.5℃であった。

【0112】ポリエステル樹脂の製造例-5 (比較例)
 ポリオキシプロピレン(2.5)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0mol、四つ口フラスコに入れ攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置いた。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を50~60℃になるようにした時点で、テレフタル酸3.0mol、C₁₂のアルケニル基を置換基として有するコハク酸(C₁₆H₃₀O₄)1.5mol及びトリメリット酸0.35molを加えた。

【0113】この混合物系を210℃に加熱攪拌した。反応水を除去しつつ、約5時間経過した後、反応物を室温に冷却して架橋ポリエステル樹脂(5)を得た。

【0114】架橋ポリエステル樹脂(5)の重量平均分子量(Mw)は12500、数平均分子量(Mn)3070となり、その比(Mw/Mn)は4.07であった。

【0115】架橋ポリエステル樹脂(5)の生成においては、モノマー成分を全量一度に仕込み、かつ反応温度が高く、反応時間も短かったため、架橋ポリエステル樹脂(5)の分子量分布が本発明よりはブロードとなり、平均分子量も低い値となった。それに関連して、水酸基価も32と高い値となった。

【0116】ポリエステル樹脂の製造例-6 (比較例)
 ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0mol、フマル酸4.5mol及びハイドロキノン0.1gを製造例-1と同様の装置を用いて、窒素気流中で220℃で一段階で反応せしめ非架橋ポリエステル樹脂(6)を得た。

【0117】得られたポリエステル樹脂(6)の水酸基価は32であり、重量平均分子量(Mw)18700、数平均分子量(Mn)3270であり、Mw/Mnは、約5.7であった。

【0118】実施例1

製造例-1のポリエステル樹脂(1)100重量部に対して、下記の量の着色剤及び電荷制御剤を用いてシアンカラートナーを得た。

- ・製造例-1のポリエステル樹脂(1)100.0重量部
- ・構造式(1)を有する銅フタロシアニン系顔料(2置換体) 4.0重量部
- ・3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 4.0重量部

【0119】上記材料を十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、2軸押出し混練機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で $40\mu\text{m}$ 以下の粒径に微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が $8.2\mu\text{m}$ になるように選択して分級品（シアンカラートナー）を得、流動性向上剤としてヘキサメチルジシランザンで処理した疎水性シリカ微粉末を分級品100重量部に0.8重量部外添添加しかつ酸化アルミ0.5重量部を外添添加してシアンカラートナーとした。

【0120】このシアンカラートナー5重量部と、スチレンメタクリル酸メチル（共重合体重量比65:35）を約0.35重量%コーティングしたCu-Zn-F系磁性フェライトキャリア95重量部とを混合し現像剤とした。現像剤中のトナー濃度は5重量%である。

【0121】図1に記すOPC感光ドラムを有したカラーレーザー電子写真複写機を用いて複写試験を行った。この時、定着装置10に用いられた定着ローラーは芯金上に1mmの厚みを有したHTVシリコンゴム層の単層を有し、加圧ローラー表面は3mmのHTVシリコンゴムを用いた。定着ローラーには、シリコンオイルが含浸されているウェッブが具備されている。

【0122】複写スピードは、7枚（A4サイズ紙）／分で行い、シリコンオイル含浸ウェッブは、1mm／10枚（A4サイズ紙）のスピードで移動させ、シリコンオイルの含浸量は、定着されたA4サイズ紙に約20mg／枚付着するように調整した。

【0123】複写初期から、得られたシアントナー定着画像は、彩度のすぐれた、あざやかなものであった。

【0124】更に面積比率5%の画像の9万枚の多数枚複写後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアントナー定着画像が得られた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。定着温度設定150℃にして9万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのトナー付着は生じなかった。

【0125】高温オフセット量を検計するため、定着ローラー汚れの促進試験を次の如くして行った。定着ローラーを新品にし定着装置10に具備した。シリコンオイル含浸ウェッブの駆動を止めて、その状態で面積率20%の画像をオリジナルとして、5千枚の繰り返し複写を行った。その後、該ウェッブに付着したトナー（高温オフセットトナー）の付着量を測定するため、付着部分をマクベス反射濃度計で測定した所、その濃度は0.4であった。

【0126】高温オフセットトナー量が多ければ、トナー付着部分のウェッブの反射濃度値が高くなり、トナー

の付着量が少なければ濃度が低くなる。

【0127】低温低湿（15℃10%RH）、高温高湿（32.5℃85%RH）の各環境でシアントナーの帯電量測定を行ったが、それぞれの値は $-23.0\mu\text{C/g}$ 、 $-17.0\mu\text{C/g}$ ときわめて、環境依存性の少ないものとなり、その環境変化による帯電量比は、1.35であった。

【0128】カラー複写画像の評価方法として、画像表面のグロス（光沢度）を測定することにより、カラー画像の良否を判定した。グロス値が高いほど画像表面が平滑でつやのある彩度の高いカラー品質と判断され、逆にグロス値が低いと、くすんだ彩度のとぼしい、画像表面があらわれたものと判断される。実施例1においてシアントナー定着画像のグロスの値は18%であった。

【0129】実施例2

・製造例-2のポリエステル樹脂（2） 100.0重量部

・C. I. ピグメントレッド122 5.0重量部

・3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム

4.0重量部

【0130】上記材料で、実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得、次いで現像剤を調製し、画出し試験によって、マゼンタトナー定着画像を得た。得られたマゼンタトナー定着画像は、画像濃度の高い、あざやかなマゼンタ色であった。次いで、耐久試験を行ったが、9万枚でも定着ローラーへのオフセット現象が発生せず、ガッツキのない良好な定着画像が得られた。

【0131】実施例3

・製造例-1のポリエステル樹脂（1）を用い、更に着色剤をC. I. ピグメントイエロー17（3.5重量部）に変えて実指令1と同様にして調製したイエロートナー、実施例2のマゼンタトナー及び実施例1のシアントナーの3原色の各カラートナーを用いて、画像面積率35%の画像をオリジナルとして、実施例1で示されるカラー電子写真装置を用い、フルカラーによる繰り返し複写を行った。8万枚以上の多数枚耐久性が認められた。定着ローラーへのトナー付着は実質的に認められなかった。

【0132】8万枚後のフルカラー複写画像においても、混色性の優れた彩度の高いものであった。3色重ね合わせによるベタ黒のグロス値は23%であった。

【0133】比較例1~3

ポリエステル樹脂（3）~（5）を用い、他は実施例1と同様にして試験を行った。その結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

表 1

実施例 比較例	くり返 し複写 耐久枚 数	定着 ローラ への付 着	促進試験 での定着 ウェット 汚れ	摩擦帯電量			グロス値	カラートナー特性		
				常温常湿 (23℃,60%RH) $\mu\text{C/g}$	低温低湿 (15℃,10%RH) $\mu\text{C/g}$	高温高湿 (32.5℃,85%RH) $\mu\text{C/g}$		耐オフ セット性	帯電 特性	画像性
実施例1 ポリエステル樹脂 (1)	9万枚	なし	0.4	-21.0	-23.0	-18.0	% 18.0	○	○	○
実施例2 ポリエステル樹脂 (2)	9万枚	なし	0.5	-23.1	-25.3	-21.6	% 20	○	○	○
比較例1 ポリエステル樹脂 (3)を使用	9万枚	なし	0.1以下	-20.5	-32.5	-14.3	% 1.3	○	△	×
比較例2 ポリエステル樹脂 (4)を使用	9万枚	なし	0.2	-16.6	-25.3	-11.5	% 2.2	○	○△	×
比較例3 ポリエステル樹脂 (5)を使用	5万枚	ローラ表面 に微少のオ フセットが わずかにあ り	0.7	-31.3	-37.7	-19.6	% 9.0	○△	△	△
比較例4 ポリエステル樹脂 (6)を使用	1.5万枚	ローラ表面 に多数のオ フセット有 り	1.3	-18.7	-30.0	-12.3	% 25	×	△	○
評価方法		定着ローラ の複写の目 視観察	5千枚後の マクベス 反射率値	x, x△, △, △, ○, ○の5段階評価 悪 ← → 良						

【0135】

【発明の効果】本発明によれば、架橋されているが分子
量分布の狭い特殊なポリエステル樹脂を結着樹脂として
使用することにより、熱定着時における混色性に優れ、
なおかつ、耐オフセット性に優れているカラートナーを
提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】カラートナーを使用するフルカラー複写機の概
略的断面図である。

【図2】樹脂又はトナーのガラス転移点に関する説明図
である。

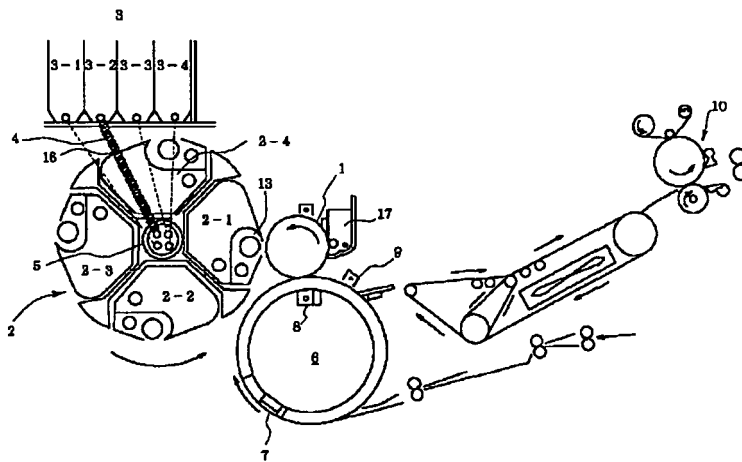
【符号の説明】

- 1 感光ドラム
- 2 回転現像ユニット

- 3 補給ホッパー
- 4 トナー搬送ケーブル
- 5 トナー補給筒
- 6 転写ドラム
- 7 グリッパ

- 8 転写帯電器
- 9 分離帯電器
- 10 加熱加圧ローラー定着器
- 13 現像スリーブ
- 16 供給スクリュウ

【図 1】



【図 2】

